

See English Equivalent US 6,784,271

**ODORLESS MODIFIED SILICONE COMPOUND, COSMETIC PREPARATION
CONTAINING THE SAME, AND METHOD OF PURIFYING MODIFIED SILICONE
COMPOUND HAVING BRANCH POLYMER COMPRISING HYDROPHILIC GROUP**

Publication number: WO02055588

Publication date: 2002-07-18

Inventor: NAKANISHI TETSUO (JP)

Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO (JP); NAKANISHI TETSUO (JP)

Classification:

- international: C08G77/34; C08G77/46; C08G77/00; (IPC1-7):
C08G77/46; A61K7/00; C08G77/34

- European: C08G77/34; C08G77/46

Application number: WO2002JP00086 20020110

Priority number(s): JP20010002558 20010110

Also published as:



US6784271 (B2)

US2003158363 (A1)

Cited documents:



JP2302438

US5225509

JP7330907

JP9202829

JP2000327785

more >>

Report a data error here

Abstract of WO02055588

An odorless modified silicone compound which is obtained by reacting an organohydrogenpolysiloxane with an alkenylpolyoxyalkylene, alkenylglycerol, and/or alkenylsaccharide by addition reaction in the presence of a platinum or rhodium catalyst and subjecting the resultant solution to the following purification treatment (A) or (B). It has a degree of unsaturation of 0.002 (meq/g) or lower and generates aldehydes in an amount of 70 ppm or smaller when aged in 0.23 N hydrochloric acid at 50 DEG C for 0.5 hr. Hydrogenation of residual unsaturated bonds and subsequent decomposition of aldehyde condensates with an aqueous acid solution having a pH of 7 or lower. Decomposition of propenyl ether compounds with an aqueous acid solution having a pH of 7 or lower and subsequent hydrogenation of the resultant aldehydes and residual unsaturated bonds.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年7月18日 (18.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/055588 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 77/46, 77/34, A61K 7/00 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ); 中西 鉄雄
(NAKANISHI, Tetsuo) [JP/JP]; 〒379-0224 群馬県 碓
氷郡 松井田町大字人見1-10 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00066
- (22) 国際出願日: 2002年1月10日 (10.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 滝田 清輝, 外(TAKITA, Seiki et al.); 〒160-
0021 東京都 新宿区 歌舞伎町2-41-12 同釜ビル7階
Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (30) 優先権データ: 特願2001-2558 2001年1月10日 (10.01.2001) JP 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について); 信越化学
工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.),
[JP/JP]; 〒100-0004 東京都 千代田区 大手町2-6-1 Tokyo
(JP). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ODORLESS MODIFIED SILICONE COMPOUND, COSMETIC PREPARATION CONTAINING THE SAME, AND METHOD OF PURIFYING MODIFIED SILICONE COMPOUND HAVING BRANCH POLYMER COMPRISING HYDROPHILIC GROUP

(54) 発明の名称: 無臭化変性シリコン化合物、それを含有する化粧料、及び、親水性基からなる枝ポリマーを有する変性シリコン化合物の精製方法

(57) Abstract: An odorless modified silicone compound which is obtained by reacting an organohydrogenpolysiloxane with an alkenylpolyoxyalkylene, alkenylglycerol, and/or alkenylsaccharide by addition reaction in the presence of a platinum or rhodium catalyst and subjecting the resultant solution to the following purification treatment (A) or (B). It has a degree of unsaturation of 0.002 (meq/g) or lower and generates aldehydes in an amount of 70 ppm or smaller when aged in 0.23 N hydrochloric acid at 50°C for 0.5 hr. Hydrogenation of residual unsaturated bonds and subsequent decomposition of aldehyde condensates with an aqueous acid solution having a pH of 7 or lower. Decomposition of propenyl ether compounds with an aqueous acid solution having a pH of 7 or lower and subsequent hydrogenation of the resultant aldehydes and residual unsaturated bonds.

[続篇有]

WO 02/055588 A1

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年7月18日 (18.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/055588 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 77/46, 77/34, A61K 7/00
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中西 鉄雄
(NAKANISHI, Tetsuo) [JP/JP]; 〒379-0224 群馬県 碓
氷郡 松井田町 大字人見 1-10 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00066
- (22) 国際出願日: 2002年1月10日 (10.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (74) 代理人: 滝田 清輝, 外(TAKITA, Seiki et al.); 〒160-
0021 東京都 新宿区 歌舞伎町2-41-12 岡塾ビル7階
Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (30) 優先権データ:
特願2001-2558 2001年1月10日 (10.01.2001) JP
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越化学
工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒100-0004 東京都 千代田区 大手町2-6-1 Tokyo
(JP).
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。



(54) Title: ODORLESS MODIFIED SILICONE COMPOUND, COSMETIC PREPARATION CONTAINING THE SAME, AND METHOD OF PURIFYING MODIFIED SILICONE COMPOUND HAVING BRANCH POLYMER COMPRISING HYDROPHILIC GROUP

(54) 発明の名称: 無臭化変性シリコン化合物、それを含有する化粧品、及び、親水性基からなる枝ポリマーを有する変性シリコン化合物の精製方法

(57) Abstract: An odorless modified silicone compound which is obtained by reacting an organohydrogenpolysiloxane with an alkenylpolyoxyalkylene, alkenylglycerol, and/or alkenylsaccharide by addition reaction in the presence of a platinum or rhodium catalyst and subjecting the resultant solution to the following purification treatment (A) or (B). It has a degree of unsaturation of 0.002 (meq/g) or lower and generates aldehydes in an amount of 70 ppm or smaller when aged in 0.23 N hydrochloric acid at 50°C for 0.5 hr. Hydrogenation of residual unsaturated bonds and subsequent decomposition of aldehyde condensates with an aqueous acid solution having a pH of 7 or lower. Decomposition of propenyl ether compounds with an aqueous acid solution having a pH of 7 or lower and subsequent hydrogenation of the resultant aldehydes and residual unsaturated bonds.

[続票有]

WO 02/055588 A1



(57) 要約:

オルガノハイドロジェンポリシロキサンと、アルケニル化ポリオキシアルキレン、アルケニル化グリセリン、及び／又はアルケニル化糖とを、白金又はロジウム触媒存在下で付加反応させ、得られた反応溶液に対し下記(A)又は(B)の精製処理を施してなる、不飽和度(meq/g)が0.002以下であり、0.23規定塩酸中50℃で0.5時間加熱エージング時のアルデヒド発生量が70ppm以下である、無臭化変性シリコン化合物及びこの化合物を含有する化粧品。

(A)残存不飽和結合への水添、それに続く、pH7以下の酸物質含有水溶液によるアルデヒド縮合物の分解。

(B)pH7以下の酸物質含有水溶液によるプロベニルエーテル化物の分解、それに続く、生成したアルデヒドと残存不飽和結合への水添。

明 細 書

無臭化変性シリコーン化合物、それを含有する化粧料、及び、親水性基からなる枝ポリマーを有する変性シリコーン化合物の精製方法

5

技術分野

本発明は、親水性基を有する無臭化変性シリコーンに関し、より詳細には、水系に配合された場合であっても経時で発生する臭が極めて少ない、精製された変性シリコーン化合物及びそれを用いた化粧料、並びに

10 親水性基からなる枝ポリマーを有する変性シリコーン化合物の精製方法に関する。

背景技術

従来、変性シリコーン化合物はハイドロジェンシロキサンと末端二重結合を有する化合物とを、塩化白金酸等の貴金属触媒下に付加反応せしめることによって製造されてきた。しかしながら、このようにして得られたポリエーテル変性シリコーンを乳化系で使用した場合には経時によって着臭するので、化粧料等の用途には使用し難いという欠点があった。

20 上記の着臭機構をポリエーテル変性シリコーン化合物によって説明すると、それは、経時によってポリエーテル変性シリコーンが酸化劣化してホルムアルデヒドやアセトアルデヒドが生成するというものである。

即ち、例えば、ポリオキシアルキレンとしてアリルエーテル化ポリエーテルを使用した場合には、これを白金触媒下にハイドロジェンシロキサンと付加反応せしめる際に副反応としてアリル基が内部転位し、プロ

25 ペニルエーテル化ポリエーテルが生ずる。このプロペニルエーテル化ポ

リエーテルはハイドロジェンシロキサンと反応しないので、正常な付加反応によって生成したポリエーテル変性シリコン中に不純物として残存する上、未反応のアリルエーテル化ポリエーテルも不純物として前記ポリエーテル中に残存する。又、未反応のアリルエーテル化ポリエーテルは、残存する白金触媒により徐々に異性化してプロベニルエーテル化ポリエーテルとなる。従って、これらの不純物を含有するポリエーテル変性シリコンに水が作用するとプロベニルエーテルの切断が起こり、プロピオンアルデヒドが生じて悪臭が発生するものと考えられる。この反応は酸の存在によって促進され、 pH が小さくなる程反応速度が大きくなる。

特許第2137062号は、上記2番目の着臭機構の解明に基づき、上記不純物を含有するポリエーテル変性シリコンを、一定条件下で水と $pH7$ 以下の水溶液を用い、ポリエーテル変性シリコンの残存二重結合含有ポリエーテルに由来する不飽和度が0.002以下になるまで処理することにより臭い物質を発生させた後、これを除去した場合には、ポリエーテル変性シリコンが経時によっても悪臭を発生しなくなることを開示している。

しかしながら、上記の酸性水溶液による処理においては以下の問題が生じる。すなわち、ハイドロジェンシロキサンとアリルエーテル化ポリエーテルの反応は常に一定であるというわけではなく、付加反応率が変化することにより残存するアリルエーテル化ポリエーテル及びプロベニルエーテル化ポリエーテルの含有量も変化する。従って、ロットごとに、必要とする反応時間及び酸性水溶液の濃度が異なる。また、アリルエーテル化ポリエーテルとプロベニルエーテル化ポリエーテルでは加水分解速度に差があり、同様の反応条件ではアリルエーテル化ポリエーテルの加水分解速度が遅いためアリエーテル化ポリエーテルが残存し、経時

でプロペニルエーテル化ポリエーテルを生じ、悪臭物質を発生する。

さらに、強い条件で塩酸処理を行いアリル化エーテルを加水分解するとポリオキシアルキレン基が酸化され悪臭を生じるという問題を生じる。

- 5 一方、上記の反応率によるロットぶれを解決する手段として、USP 5, 225, 509及び特開平7-330907には不飽和二重結合を水素添加反応によってアルキル化する方法が開示されている。この方法によるとアリルエーテル化ポリエーテル及びプロペニルエーテル化ポリエーテルの違いによらず、不飽和二重結合をアルキル化することが可能
10 でありプロピオンアルデヒドの発生を安定に制御することができるとい
うことが期待される。

- しかしながら、本研究者がさらに安定な無臭化変性シリコーンを製造
するべく検討を行ったところ、水素添加反応のみではアセタール、パラ
アルデヒド、アルドールなどのアルデヒド縮合物が残存し、したがって
15 水溶液中でアルデヒドを生成し悪臭の原因となることを見いだした。こ
れらの化合物は分子中に不飽和結合を有しないために水素添加反応によ
っては全く除去することができない。また、不飽和結合を有しないため
不飽和度による管理が有効でない。

- このようなアルデヒド縮合物による悪臭の発生は、前記いずれの特許
20 にも記載されておらず、先行技術においては、未反応不飽和基含有ポリ
エーテルの処理に主眼がおかれている。

- 本発明者らは、親水性基を枝ポリマーとして有する変性シリコーンに
水素添加処理及び反応液のpHを7以下とする処理を行うことにより、
この変性シリコーンのアルデヒド縮合物による悪臭の発生を防止するこ
25 とができることを見出し、本発明に到達した。

従って、本発明の第1の目的は、経時によっても悪臭を発生すること

のない親水性基を枝ポリマーとして有する変性シリコーンを提供することにある。

本発明の第2の目的は、親水性基を枝ポリマーとして有する変性シリコーンを使用した、経時によって悪臭を発生することのない化粧料を提供することにある。

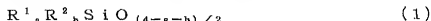
更に本発明の第3の目的は、親水性基を枝ポリマーとして有する変性シリコーンの精製方法を提供することにある。

発明の開示

- 10 本発明は、オルガノハイドロジェンポリシロキサンと、アルケニル化ポリオキシアルキレン化合物、アルケニル化グリセリン化合物及びアルケニル化糖の中から選択された少なくとも1種の化合物とを、白金触媒又はロジウム触媒の存在下に付加反応させることにより合成される、親水性基からなる枝ポリマーを有する変性シリコーン化合物において、前
- 15 記付加反応後の反応溶液に水素添加反応を施して残存する不飽和結合をアルキル化し、次いで酸物質を含有するpH7以下の水溶液を処理剤として用いて処理することによりシリコーン中に残存するアルデヒド縮合物を分解するか、或いは前記付加反応後の反応溶液中のプロペニルエーテル化ポリエーテルを、酸物質を含有するpH7以下の水溶液を処理剤
- 20 として用いて処理することにより分解せしめた後、生成したアルデヒド及びアルケニル化エーテル化合物を水素添加反応によってアルキル化することにより精製してなる前記変性シリコーン化合物であって、該変性シリコーン化合物全体の不飽和度(meq/g)が0.002以下であると共に、0.23規定の塩酸中、50℃で0.5時間加熱エージング
- 25 した時のアルデヒドの発生量が変性シリコーン化合物の70ppm以下であることを特徴とする無臭化変性シリコーン化合物、及びそれを用い

た化粧料である。

上記親水性基からなる枝ポリマーを有するオルガノポリシロキサンからなる変性シリコン化合物は、下記一般式（１）で表される。



- 5 上式中、 R^1 は炭素数１～３０のアルキル基、アリール基、アラルキル基、フッ素置換アルキル基及び下記一般式（２）



で表される有機基（式中、 R^3 は炭素数５～３０の炭化水素基又は R^4- （ CO ）ーで表される有機基を表し（式中、 R^4 は炭素数１～３０の炭

- 10 化水素基を表す。）、 c 、 d 及び m はそれぞれ $0 \leq c \leq 50$ 、 $0 \leq d \leq 50$ 及び $0 \leq m \leq 15$ 、の整数を表す。）から成る群から選択される同種又は異種の有機基を表し、 R^2 は下記一般式（３）



で表される親水性基（式中、 Q はエーテル結合及びエステル結合の少な

- 15 くとも一方を含有してもよい炭素数３～２０の二価炭化水素基を表し、 X はポリオキシアルキレン、グリセリン及び糖から選択される一価の親水性基を表す。）を表す。 a 及び b はそれぞれ $1.0 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.01 \leq b \leq 1.5$ を表す。

20 発明を実施するための最良の形態

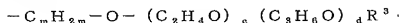
本発明の変性シリコン化合物は、親水性基から成る枝ポリマーを有するオルガノポリシロキサンから成る変性シリコン化合物であるが、特に下記一般式（１）で表されることができる。



- 25 式中、 R^1 は炭素数１～３０のアルキル基、アリール基、アラルキル基、フッ素置換アルキル基で表される有機基から選択される同種又は異

種の有機基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、
 5 フェネチル基等のアラルキル基、トリフロロプロピル基、ヘプタデカフロロデシル基等のフッ素置換アルキル基等を挙げることができる。また、 a は 1 、 $0 \leq a \leq 2$ の数、 b は 0 、 $0 \leq b \leq 1$ の数である。

式中、 R^1 はさらに下記一般式 (2) で表される長鎖アルキル基含有
 10 の有機基であってもよい。



式中、 R^3 は炭素数 $5 \sim 30$ の 1 価炭素水素基又は $R^4-(CO)-$ で表される有機基であり、 R^4 は炭素数 $1 \sim 30$ の炭化水素基で、 c 、 d はそれぞれ $0 \sim 50$ の整数、 m は $0 \sim 15$ の整数で表される。即ち、 R^1
 15 はアルコキシ基、エステル基、アルケニルエーテル残基あるいはアルケニルエステル残基である。ここで、 c 、 d が何であれ、 m が 0 の時は耐加水分解性に劣る場合があり、 m が 15 以上であると油臭が強いため、 m は $3 \sim 11$ であることが好ましい。

例示すると、 m が 0 、 $c = 0$ 、 $d = 0$ の場合には炭素数 $5 \sim 30$ のアルコキシ基、例えば、オレイロキシ基、ステアロキシ基などの高級アルコキシ基があげられる。あるいは、オレイン酸、ステアリン酸、ベヘニル酸などのエステル基があげられる。

m が 1 以上で、 $c = 0$ 、 $d = 0$ の場合には、特に m が 3 、 5 あるいは 11 であることが好ましく、この場合はアリルエーテル、ペンテニルエーテル、ウンデセニルエーテル残基であり、 R^3 の置換基によって例えばアリルステアリルエーテル残基、アリルベヘニルエーテル残基もしく

はウンデセニルオレイルエーテル残基などがあげられる。cもしくはdが0でない場合は、ポリオキシアルキレンを介してアルコキシ基やエステル基が存在する事となる。

- 特にこれらR¹全体の50%以上がメチル基であることが好ましく、
 5 さらに好ましくは70%以上がメチル基であり、100%がメチル基であつてもよい。

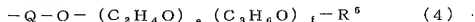
R²は下記一般式(3)で表される親水性基である。



- 式中、Qはエーテル結合及びエステル結合を含有してもよい炭素数3
 10 ~20の二価炭化水素基を示しており、たとえば-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₂-CH(CH₂CH₂CH₃)-, -CH₂-CH(CH₂CH₃)-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-O-CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH(CH₃)-COO(CH₂)₂-等を例示することができる。
 15

Xはポリオキシアルキレン、グリセリン又は糖から成る一価の親水性基である。

- 20 Xがポリオキシアルキレンから成る一価の親水性基である場合、R²は下記一般式(4)で表される。



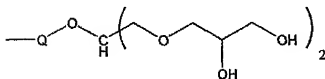
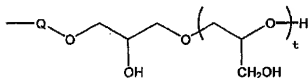
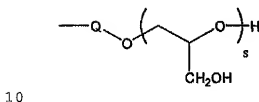
式(4)中のQは式(3)中のQと同じであり、R⁵は水素原子若しくは炭素数1~4の炭化水素基である。

- 25 eは2~200、好ましくは5~100の整数、fは0~200、好ましくは0~100の整数で、かつe+fが3~200、好ましくは5

～100であり、油中水型乳化物を得るのに十分な親水性を付与するためには $e/f \geq 1$ であることが望ましい。

- 5 なお、上記式(4)のポリオキシアルキレン部分がエチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位の両方から成る場合には、これら両単位のブロック重合体、ランダム重合体の何れでもよい。

Xがグリセリンから成る一価の親水性基である場合、 R^2 としては下記の残基があげられる(式中、Qは式(3)中のQと同じであり、式中のs及びtは1～20の整数である)。また、下記残基中の水酸基の一部はアルコキシ基あるいはエステル基で置換されていてもよい。



- 15 単糖、オリゴ糖ないしは多糖から誘導される糖残基(X)としては、例えばグリコシル基、マンノシル基、ガラクトシル基、リボシル基、アラビノシル基、キシロシル基、フルクトシル基などの単糖基、マルトシル基、セロビオシル基、ラクトシル基、マルトリオシル基などのオリゴ糖基、セルロース、澱粉などの多糖基が例示され、好ましい基として

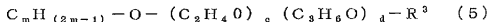
は、単糖基及びひオリゴ糖基が挙げられる。

a は 1. 0 ～ 2. 5 であるが、好ましくは 1. 2 ～ 2. 3 である。a が 1. 0 より小さいと油剤との相溶性に劣り、安定な油中水型乳化物を
得難く、2. 5 より大きいと親水性に乏しくなるため、やはり安定な油
5 中水型乳化物を得難い。b は 0. 001 ～ 1. 5 であるが、好ましくは
0. 05 ～ 1. 0 である。b が 0. 001 より小さいと、親水性に乏しく
なるため安定な油中水型乳化物を得難く、1. 5 より大きいと親水性
が高くなり過ぎるため、安定な油中水型乳化物を得難い。

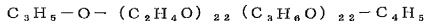
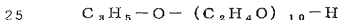
乳化剤としてみた場合、上記式 (1) のシリコーン化合物の重量平均
10 分子量は別に限定されないが、500 ～ 200, 000、特に 1, 000
～ 100, 000 であることが好ましい。

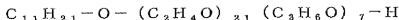
皮膚洗浄組成物に使用する場合は、上記式 (1) のシリコーン化合物
の重量平均分子量は、4, 000 以下であることが好ましいが、2, 0
00 以下、特に 1, 500 以下であることが更に好ましい。

15 本発明で用いる上記式 (1) のシリコーン化合物は、オルガノハイド
ロジェンポリシロキサンと、アルケニル化ポリオキシアルキレン化合物
、アルケニル化グリセリン化合物、アルケニル化糖、場合によってはさ
らにアルキレン化合物及び／又は下記一般式 (5) で表される有機化合
物とを白金触媒又はロジウム触媒の存在下に付加反応させることにより
20 容易に合成することができる。

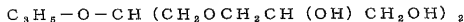
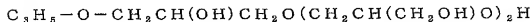
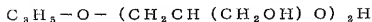


ポリオキシアルキレン化合物としてはエチレングリコールモノアリル
エーテル { 2 - (アリルオキシ) エタノール } などの低分子量の化合物
から





などの高分子量のものがあげられる。グリセリン化合物としてはモノグリセリンのほかジグリセリン、トリグリセリンを含むポリグリセリン及びこれらのアルキルエステルがあげられ具体的には以下の構造をとるものなどが使用できる。



また、アルケニル化糖としては、 α -アシルグルコシド、 β -グルコシド及び、その混合物などの単糖類のアリル化物、さらには二糖類、多糖類のアリル化物、並びにそれらの混合物が使用される。

ここで、オルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、付加反応を円滑に進めるためには主として直鎖状であることが好ましい。

オルガノハイドロジェンポリシロキサンと上記のポリオキシアルキレン化合物、グリセリン化合物、糖化合物、アルキレン化合物及び／又は上記一般式(5)で表される有機化合物との合計の混合割合は、SiH基と末端不飽和基のモル比で0.5～2.0、好ましくは0.8～1.2である。

上記付加反応は、白金触媒又はロジウム触媒の存在下で行うことが望ましく、具体的には塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸-ビニルシロキサン錯体等が好適に使用される。なお、触媒の使用量は、触媒量とすることができるが、特に白金又はロジウム量で50ppm以下、好ましくは20ppm以下である。

上記付加反応は、必要に応じて有機溶剤中で行ってもよく、有機溶剤

としては、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール等の脂肪族アルコール、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素等が挙げられるが、特に化粧品用途として用いるには、エタノール、2-プロパノール（イソプロピルアルコール）が好適である。付加反応条件は特に限定されないが、還流下で1～10時間反応させることが好適である。SiHを完全に反応させるか、或いはSiHを完全に消去する為に、残存するSiHに1-ヘキセン等の二重結合を持つ化合物を反応させるか、又は苛性ソーダ等のアルカリ物質を添加してSiHを脱水素反応させる等の方法で後処理される。

以上の工程中、特に白金触媒下で付加反応を行わせる際に、前記アルキレン化合物の末端二重結合の内部転位が起こり、例えば末端アリルエーテル化ポリオキシアルキレンの場合にはプロペニルエーテル化ポリオキシアルキレン（プロペニルエーテル化ポリエーテル）が生成する。仮に、ハイドロジェンシロキサンを末端二重結合含有ポリオキシアルキレンに対して当然反応する量より過剰量使用しても正常付加反応とポリオキシアルキレンの異性化反応が同時に起こるので、異性化して内部二重結合を含有するポリエーテルが生成することは不可避である。又、内部二重結合含有ポリエーテルは、シリコン化学研究で公知であるように、ハイドロジェンシロキサンと反応せず必ず系内に残存する。このようなことから白金触媒下で合成された従来のポリエーテル変性シリコンには必ず末端並びに内部二重結合含有ポリエーテルが残存しており、全系の不飽和度も0.02以上であった。

ところで、ポリエーテル変性シリコンはポリエーテルの酸化劣化により経時でその液性は酸性に傾く。従って、ポリエーテル変性シリコン

ンを水系の化粧品に配合した場合には、系は酸性となるので、pH 7 以下の水溶液の影響によりプロペニルエーテル化ポリエーテルの分解が徐々に進行して、悪臭の原因となるプロピオンアルデヒドが生成する。上記の如く経時により発生する悪臭の為に、ポリエーテル変性シリコーンは、従来、ヘアケア、スキンケア、メーキャップ等の化粧品に多量に配合することが出来ず、特に、使用される部位が鼻に近いスキンケアやメーキャップ化粧品には配合が難しかった。

そこで、水素添加処理して不飽和基を無くすことにより、それに起因して発生するプロピオンアルデヒド量を減少させることが出来るので、ある程度の無臭化は可能であった。しかしながら、アルデヒドの一部が縮合して出来るアルデヒド縮合物は、上記処理を行ってもそのまま系内に残留する為、それが分解して発生するアルデヒド化合物に起因して発生する臭気を除去することは出来なかった。また、酸処理においても、かかるアルデヒド縮合物を分解除去することは出来るものの、不飽和基を無くす事には限界があるため、それに起因するアルデヒドの発生及び臭気を完全に除去することは出来なかった。

係る不都合を解決するために、本発明では付加反応後の反応溶液に水素添加反応を施して残存する不飽和結合をアルキル化して、さらに鉱酸、有機酸、ルイス酸等の酸物質を含有する pH 7 以下の水溶液を処理剤として用い、好ましくは加熱処理することにより、シリコーン中に残存するアルデヒド縮合物を分解する。

本発明においては、付加反応後の反応溶液中のプロペニルエーテル化ポリエーテルを鉱酸、有機酸、ルイス酸等の酸物質を含有する pH 7 以下の水溶液を処理剤として用いて、好ましくは加熱処理することにより分解せしめた後、生成したアルデヒド及びアルケニル化エーテル化合物を水素添加反応によってアルキル化することによっても、上記の不都合

を解決することが可能である。しかしながら、この場合にはアルデヒド縮合物を完全に除去することに限界がある為、使用できる変性シリコン化合物が限定される。

- このようにして得た精製されたシリコン中には、処理前のポリエーテル変性シリコン中に存在した二重結合を有するポリエーテルが殆ど存在せず、該ポリエーテル変性シリコン全体の不飽和度(meq/g)を0.002以下、更には0.001以下とすることができる。従って、0.23規定の塩酸中、50℃で0.5時間加熱エージングしても、アルデヒド類やケトン類の発生量は、ポリエーテル変性シリコンの100ppm以下、更には70ppm以下とすることができる。

- 本発明においては、処理剤として使用する酸として、鉱酸、有機酸及びルイス酸の何れをも使用することができる。鉱酸としては例えば塩酸、硫酸、硝酸、炭酸、リン酸等が挙げられる。有機酸としてはギ酸、酢酸、トリフロロ酢酸等のカルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、フェノール酸、第1級及び第2級ニトロ化合物等が挙げられる。ルイス酸としては $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 BF_3 、 Et_2O 等のものが使用可能である。これらの酸は、水との併用系で使用されるが、使用した酸を除去する必要があるときは塩酸、ギ酸、酢酸、トリフロロ酢酸等、沸点が低いものを使用することが好ましい。

- また、処理効率の点からは強酸である塩酸、トリフロロ酢酸等を用いることが好ましい。HPLC（高速液体クロマトグラフィ）やカルボニル価の測定にて残存するアルデヒド量を測定する場合には、2,4-DNPH（2,4-ジニトロフェニルヒドラジン）にてカルボニル基を標識化してUV測定を行うため、外乱分子を極力減少させる必要性から、もっとも好ましい酸は塩酸である。一般には、酸を単独で使用するより、水と併用して、水の沸点以下の温度に加熱することが好ましい。この

処理によって内部二重結合含有ポリエーテルの分解が速やかに進行し、またアルデヒド縮合物も乖離する。例えば塩酸を処理剤として使用する場合には、塩化水素濃度は 10^{-4} 規定で十分であり、この時、塩酸のpHは4.0となる。更に分解反応速度を上げる為に 10^{-3} 規定の塩酸を用い、これを例えばアリルエーテル化ポリエーテルを原料とするポリエーテル変性シリコーンに対して10重量%程度使用した場合には、分解反応は数時間で完結する。これによってプロベニルエーテル化ポリエーテルの様な内部二重結合含有ポリエーテルは略完全に消失し、アルデヒド縮合物も殆ど分解される。

- 10 処理温度は、親水性基が酸化することを防ぐために80℃以下とすることが好ましい。水溶液の添加量は変性シリコーンに対して0.1~100重量%とすることが好ましく、特に5~30重量%使用することが好ましい。

本発明においては、溶媒除去後の変性シリコーンに対して、例えば塩酸を添加して加水分解反応を行ってもよい。また、ハイドロジェンシロキサンと末端二重結合含有ポリエーテルの白金触媒を用いた付加反応後の反応溶液に塩酸を添加して加熱することにより、悪臭の原因であるアルデヒド類及びケトン類を強制的に生成させた上で、これらを塩酸及び溶媒と共に除去してもよい。生産性の観点からは、反応後の溶液にpH 7以下となるように水溶液を添加し、加熱攪拌後にストリップ精製する後者の方法が最も好ましい。上記のストリップ精製は常圧で行っても減圧下で行ってもよいが、温度条件は120℃以下とすることが好ましく、この温度条件で効率良くストリップ精製するためには、減圧にするか、常圧の場合には不活性ガスの通気下で行うことが好ましい。

- 25 上記の酸性水溶液による処理によっても無臭化は難しい。すなわち、酸性水溶液によるアルケニルエーテル及びプロベニルエーテルは加水分

解速度に差があるためアルケニルエーテルが残存するというトラブルが発生する。このようなトラブルを未然に防ぐために、付加反応後の溶液あるいは酸処理後の溶液を水素添加処理することが必要である。

- 水素添加反応としては、水素による方法と金属水素化物による方法と
5 があり、さらに均一反応と不均一反応がある。これらは単独で行うこともできるがそれらを組合せて行うことも可能である。しかし、使用した触媒が製品に残存しないという利点を考慮すると、固体触媒を用いた不均一接触水素添加反応がもっとも好ましい。上記固体触媒としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、コバルト、クロム、銅
10 、鉄等の単体又は化合物がある。この場合、触媒担体は無くてもよいが、用いる場合には、活性炭、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、ゼオライト等が用いられる。これらの触媒は単独で用いることもできるが、それらを組合せて用いることも可能である。もっとも好ましいのは、経済的に優位であるラネーニッケルである。ラネーニッケルは通常アルカリにて展開して用いるので、特に反応溶液のpHを注意深く測定する必
15 要がある。また、反応系内が弱アルカリ性になるので、特に酸性水溶液による加水分解反応が脱臭に対して有効となる。

- 水素添加反応は、一般的に1~100MPa、50~200℃で行うことが望ましい。水素添加反応は回分式でも連続式でもよい。回分式の
20 場合、反応時間は触媒量及び温度等に依存するが、概ね3~12時間である。水素圧は適宜一定圧力に調整することができるが、水素添加反応の終点は圧力ゲージを注意深く観測することによって水素圧が変化しなくなったところとして判断できる。水素添加反応後、反応溶液を濾別して溶剤を留去する事によって共重合体を得ることができる。このよう
25 、水素添加処理並びに酸処理を行って精製された本発明の変性シリコーン化合物におけるアルデヒド量は、70ppm以下、特に20ppm以

下、更に10ppm以下とすることができる。

- ポリエーテル変性シリコーンは、化粧品用油脂と同様に空気中の酸素を吸収するので、これによって徐々に自動酸化を受けて変質し、酸敗をおこす。酸敗はアセトアルデヒドなどのアルデヒド臭や酢酸などの酸臭を引き起こすので悪臭の原因となる現象である。酸化を抑制する添加剤としては、フェノール類、ヒドロキノン類、ベンゾキノン類、芳香族アミン類、およびビタミン類等の酸化防止剤を用い、酸化に対する安定性を増加させることができる。このような酸化防止剤としては、例えば、BHT（ジブチルヒドロキシトルエン）、およびビタミンE（ α -トコフェロール）などを用いることができる。化粧品、特にスキンケア用品に使用する場合にはビタミンEが好ましい。このとき、使用する酸化防止剤の添加量はポリエーテル変性シリコーンに対して10～500ppm、好ましくは50～300ppmである。

- 本発明のシリコーン化合物は、各種用途に使用することができるが、特に皮膚や毛髪に外用されるすべての化粧料の原料として好適である。この場合、上記式（1）のシリコーン化合物の配合量は、化粧品全体の0.1～40重量%の範囲が好適である。

- 本発明の化粧料には、本発明の効果を妨げない範囲で通常の化粧料に使用される成分、水、粉体、アルコール類、水溶性高分子、皮膚形成剤、油剤、油溶性ゲル化剤、有機変性粘土鉱物、界面活性剤、樹脂、紫外線吸収剤、保湿剤、防腐剤、抗菌剤、香料、塩類、酸化防止剤、pH調整剤、キレート剤、清涼剤、抗炎症剤、美肌用成分（美白剤、細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、血行促進剤、皮膚収斂剤、抗脂漏剤等）、ビタミン類、アミノ酸類、核酸、ホルモン、包接化合物等を添加することができる。

これらは特に限定されるものではない。粉体としては、通常の化粧料

- に使用されるものであれば、その形状（球状、針状、板状等）や粒子径（煙霧状、微粒子、顔料級等）、粒子構造（多孔質、無孔質等）を問わず、いずれのものも使用することができ、例えば無機粉体、有機粉体、界面活性剤金属塩粉体、有色顔料、パール顔料、金属粉末顔料、天然色素等があげられる。具体的には、無機粉体としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、マイカ、カオリン、セリサイト、白雲母、合成雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、ヒドロキシアパタイト、パーミキュライト、ハイジライト、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ゼオライト、セラミックスパウダー、第二リン酸カルシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ボロン、シリカ等；有機粉体としては、ポリアミドパウダー、ポリエステルパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリプロピレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ポリウレタン、ベンゾグアナミンパウダー、ポリメチルベンゾグアナミンパウダー、テトラフルオロエチレンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、セルロース、シルクパウダー、ナイロンパウダー、12ナイロン、6ナイロン、シリコーンパウダー、スチレン・アクリル酸共重合体、ジビニルベンゼン・スチレン共重合体、ビニル樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネイト樹脂、微結晶繊維粉体、デンプン末、ラウロイルリジン等；界面活性剤金属塩粉体（金属石鹸）としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸

マグネシウム、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、セチルリン酸亜鉛、セチルリン酸カルシウム、セチルリン酸亜鉛ナトリウム等；有色顔料としては、酸化鉄、水酸化鉄、チタン酸鉄の無機赤色顔料、γ酸化鉄等の無機褐色系顔料、黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料、

5 黒酸化鉄、カーボンブラック等の無機黒色顔料、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット等の無機紫色顔料、水酸化クロム、酸化クロム、酸化コバルト、チタン酸コバルト等の無機緑色顔料、紺青、群青等の無機青色系顔料、タール系色素をレーキ化したもの、天然色素をレーキ化したもの、及びこれらの粉体を複合化した合成樹脂粉体等；パール顔

10 料としては、酸化チタン被覆雲母、酸化チタン被覆マイカ、オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆タルク、魚鱗箔、酸化チタン被覆着色雲母等；金属粉末顔料としては、アルミニウムパウダー、銅パウダー、ステンレスパウダー等；タール色素としては、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色201号、

15 赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色227号、赤色228号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、黄色204号、黄色401号、青色1号、青色2号、青色201号、青色404号、緑色3号、緑色201号、緑色204号、緑色205号、橙色

20 201号、橙色203号、橙色204号、橙色206号、橙色207号等；天然色素としては、カルミン酸、ラッカイン酸、カルサミン、ブラジリン、クロシン等が挙げられる。

これらの粉体は、本発明の効果を妨げない範囲で複合化されたり、一般油剤、シリコーン油、フッ素化合物、界面活性剤等で処理したもので

25 あっても良く、必要に応じて一種、又は二種以上用いることもできる。

アルコール類としては、エタノール、イソプロパノール等の低級アル

コール、ソルビトール、マルトース等の糖アルコール等、ステロールとして、コレステロール、シトステロール、フィトステロール、ラノステロール等がある。

- 水溶性高分子としては、アラビアゴム、トラガカント、ガラクトン、
- 5 キャロブガム、グアーガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、寒天、クインスード（マルメロ）、デンプン（コメ、トウモロコシ、パレイシヨ、コムギ）、アルゲコロイド、トラントガム、ローカストビー
- ンガム等の植物系高分子、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン等の微生物系高分子、コラーゲン、カゼイン、アルブ
- 10 ミン、ゼラチン等の動物系高分子、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等のデンプン系高分子、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ニトロセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、カルボ
- 15 キシメチルセルロースナトリウム、結晶セルロース、セルロース末のセルロース系高分子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸系高分子、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー等のビニル系高分子、ポリオキシエチレン系高分子、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体系高分子、
- 20 ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等のアクリル系高分子、ポリエチレンイミン、カチオンポリマー、ペントナイト、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、モンモリロナイト、パイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸等の無機系水溶性高分子などがある。
- 25 また、この中には、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の皮膜形成剤も含まれる。

油剤としては、通常の化粧料に使用されるものであれば、固体、半固体、液状のいずれのものも使用することができる。例えば、天然動植物油脂類及び半合成油脂としては、アボガド油、アマニ油、アーモンド油、イボタロウ、エノ油、オリーブ油、カカオ脂、カポックロウ、カヤ油、

5、カルナウバロウ、肝油、キャンデリラロウ、牛脂、牛脚脂、牛骨脂、硬化牛脂、キョウニン油、鯨ロウ、硬化油、小麦胚芽油、ゴマ油、コメ胚芽油、コメヌカ油、サトウキビロウ、サザンカ油、サフラワー油、シアバター、シナギリ油、シナモン油、ジョジョバロウ、スクワレン、セラックロウ、タートル油、大豆油、茶実油、ツバキ油、月見草油、トウ

10モロコシ油、豚脂、ナタネ油、日本キリ油、ヌカロウ、胚芽油、馬脂、パーシック油、パーム油、パーム核油、ヒマシ油、硬化ヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、ヒマワリ油、ブドウ油、ペイペリーロウ、ホホバ油、マカデミアナッツ油、ミツロウ、ミンク油、綿実油、綿ロウ、モクロウ、モクロウ核油、モンタンロウ、ヤシ油、硬化ヤシ油、トリ

15ヤシ油脂肪酸グリセライド、羊脂、落花生油、ラノリン、液状ラノリン、還元ラノリン、ラノリンアルコール、硬質ラノリン、酢酸ラノリン、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、POEラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエー

20テル、卵黄油等；炭化水素油として、オゾケライト、スクワラン、スクワレン、セレシン、パラフィン、パラフィンワックス、流動パラフィン、プリスタン、ポリイソブチレン、マイクロクリスタリンワックス、ワセリン等；高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、リノー

25ル酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸（EPA）、ドコサヘキサエン酸（DHA）、イソステアリン酸、12-ヒドロキシ

ステアリン酸等；高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ヘキシルドデカノール、オクチルドデカノール、セトステアリルアルコール、2-デシルテトラデシノール、コレステロール、フィトステロール、POEコレステロールエーテル、モノステアリルグリセリンエーテル（パチルアルコール）、モノオレイルグリセリルエーテル（セラキルアルコール）等；エステル油としては、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸ジ2-ヘプチルウンデシル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、イソステアリン酸イソセチル、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、ジ2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、2-エチルヘキサン酸セチル、トリ2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール、オクタン酸セチル、オクチルドデシルガムエステル、オレイン酸オレイル、オレイン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、クエン酸トリエチル、コハク酸2-エチルヘキシル、酢酸アミル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ2-エチルヘキシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、12-ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、ミリスチン酸ミリスチル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ヘキシル、N-ラウロイル-L-

- グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、リンゴ酸ジイソステア
リル等；グリセライド油としては、アセトグリセリル、トリイソオクタ
ン酸グリセリル、トリイソステアリン酸グリセリル、トリイソパルミチ
ン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、ジ-2-ヘプチルウン
5 デカン酸グリセリル、トリミリスチン酸グリセリル、ミリスチン酸イソ
ステアリン酸ジグリセリル等；シリコン油としては、ジメチルポリシ
ロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリ
シロキサン、ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体
等の低粘度から高粘度のオルガノポリシロキサン、オクタメチルシクロ
10 テトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチル
シクロヘキサシロキサン、テトラメチルテトラヒドロジェンシクロテ
トラシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン
等の環状シロキサン、高重合度のガム状ジメチルポリシロキサン、ガム
状のジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等のシリ
15 コーンゴム、及びシリコンゴムの環状シロキサン溶液、トリメチルシ
ロキシケイ酸、トリメチルシロキシケイ酸の環状シロキサン溶液、ステ
アロキシシリコン等の高級アルコキシ変性シリコン、高級脂肪酸変性
シリコン、アルキル変性シリコン、アミノ変性シリコン、フッ素
変性シリコン、シリコン樹脂、シリコンレジン等；フッ素系油剤
20 としては、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロデカリン、パーフ
ルオロオクタン等が挙げられ、これらの油剤は必要に応じて一種、又は
二種以上用いることができる。

- 油溶性ゲル化剤としては、アルミニウムステアレート、マグネシウム
ステアレート、ジンクミリスレート等の金属セッケン、N-ラウロイル
25 -L-グルタミン酸、 α 、 γ -ジ-n-ブチルアミン等のアミノ酸誘導
体、デキストリンパルミチン酸エステル、デキストリンステアリン酸エ

ステル、デキストリン 2-エチルヘキサン酸パルミチン酸エステル等のデキストリン脂肪酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖ステアリン酸エステル等のショ糖脂肪酸エステル、モノベンジリデンソルビトール、ジベンジリデンソルビトール等のソルビトールのベンジリデン誘導体、ジメチルベンジルドデシルアンモニウムモンモリロナイトクレー、ジメチルジオクタデシルアンモニウムモンモリロナイトクレー等の有機変性粘土鉱物等が挙げられ、これらは必要に応じて一種、又は二種以上用いることができる。

本発明の化粧品には、上記成分以外の界面活性剤を併用することもできる。使用される界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、非イオン性及び両性の活性剤があるが、特に制限されるものではなく、通常の化粧品に使用されるものであれば、いずれのものも使用することができる。以下に具体的に例示すると、アニオン性界面活性剤としては、ステアリン酸ナトリウムやパルミチン酸トリエタノールアミン等の脂肪酸セッケン、アルキルエーテルカルボン酸及びその塩、アミノ酸と脂肪酸の縮合等のカルボン酸塩、アルキルスルホン酸、アルケンスルホン酸塩、脂肪酸エステルのスルホン酸塩、脂肪酸アミドのスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩とそのホルマリン縮合物のスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、第二級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキル及びアリールエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステル塩、ロート油等の硫酸エステル塩類、アルキルリン酸塩、エーテルリン酸塩、アルキルアリールエーテルリン酸塩、アミドリン酸塩、N-アシルアミノ酸系活性剤等；カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、ポリアミン及びアミノアルコール脂肪酸誘導体等のアミン塩、アルキル四級アンモニウム塩、芳香族四級アンモニウム塩、ピリジウム塩、イミダゾリウム塩等；非イオン性

- 界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンフィトスチロールエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロールエーテル、ポリオキシエチレンコレスチロールエーテル、ポリオキシエチレンコレステリルエーテル、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性オルガノポリシロキサン、アルカノールアミド、糖エーテル、糖アミド等；両性界面活性剤としては、ベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。

- 紫外線吸収剤としては、パラアミノ安息香酸等の安息香酸系紫外線吸収剤、アントラニル酸メチル等のアントラニル酸系紫外線吸収剤、サリチル酸メチル等のサリチル酸系紫外線吸収剤、パラメトキシケイ皮酸オクチル等のケイ皮酸系紫外線吸収剤、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ウロカニン酸エチル等のウロカニン酸系紫外線吸収剤、4-*t*-ブチル-4'-メトキシ-ジベンゾイルメタン等のジベンゾイルメタン系紫外線吸収剤等が挙げられる。

- 保湿剤としては、グリセリン、ソルビトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、グルコース、キシリトール、マルチトール、ポリエチレングリコール、ヒアルロン

酸、コンドロイチン硫酸、ピロリドンカルボン酸塩、ポリオキシエチレンメチルグルコシド、ポリオキシプロピレンメチルグルコシド等がある。

- 5 防腐防腐剤としては、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール等、抗菌剤としては、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、パラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、塩化ベンザルコニウム、塩化クロルヘキシジン、トリクロロカルバニリド、感光素、フェノキシエタノール等がある。

- 酸化防止剤としては、トコフェロール、ブチルヒドロキシアニソール、ジブチルヒドロキシトルエン、フィチン酸等、pH調整剤としては、乳酸、クエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、d-1-リンゴ酸、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等、キレート剤としては、アラニン、エデト酸ナトリウム塩、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸等、清涼剤としては、L-メントール、カンフル等、抗炎症剤としては、アラントイン、グリチルレチン酸、グリチルリチン酸、トラネキサム酸、アズレン等が挙げられる。

- 20 美肌用成分としては、胎盤抽出液、アルブチン、グルタチオン、ユキノシタ抽出物等の美白剤、ロイヤルゼリー、感光素、コレステロール誘導体、幼牛血液抽出液等の細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、ノニル酸ワレニルアミド、ニコチン酸ベンジルエステル、ニコチン酸β-ブトキシエチルエステル、カプサイシン、ジンゲロン、カンタリスチンキ、イクタモール、カフェイン、タンニン酸、α-ボルネオール、ニコチン酸トコフェロール、イノシトールヘキサニコチネート、シクランデレート、シンナリジン、トラゾリン、アセチルコリン、ペラバミル、セファランチン

- 、 γ -オリザノール等の血行促進剤、酸化亜鉛、タンニン酸等の皮膚収斂剤、イオウ、チアントロール等の抗脂漏剤等が挙げられ、ビタミン類としては、ビタミンA油、レチノール、酢酸レチノール、パルミチン酸レチノール等のビタミンA類、リボフラビン、酪酸リボフラビン、フラビンアデニンヌクレオチド等のビタミンB2類、ピリドキシン塩酸塩、ピリドキシンジオクタノエート、ピリドキシントリパルミテート等のビタミンB6類、ビタミンB12及びその誘導体、ビタミンB15及びその誘導体等のビタミンB類、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ジパルミチン酸エステル、L-アスコルビン酸-2-硫酸ナトリウム、
- 10 L-アスコルビン酸リン酸ジエステルジカリウム等のビタミンC類、エルゴカルシフェロール、コレカルシフェロール等のにビタミンD類、 α -トコフェノール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、酢酸d1- α -トコフェロール、ニコチン酸d1- α -トコフェロール、コハク酸d1- α -トコフェロール等のビタミンE類、ビタミンH、ビタミンP、ニコチン酸、ニコチン酸ベンジル、ニコチン酸アミド等のニコチン酸類、パントテン酸カルシウム、D-パントテニルアルコール、パントテニルエチルエーテル、アセチルパントテニルエチルエーテル等のパントテン酸類、ピオチン等がある。

- アミノ酸類としては、グリシン、ヴァリン、ロイシン、イソロイシン
- 20 、セリン、トレオニン、フェニルアラニン、アルギニン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、シスチン、システイン、メチオニン、トリプトファン等、核酸としては、デオキシリボ核酸等、ホルモンとしては、エストラジオール、エテニルエストラジオール等が挙げられる。

- 本発明において化粧料とは、化粧水、乳液、クリーム、クレンジング
- 25 、マッサージ料、洗浄剤、制汗剤、脱臭剤等のスキンケア料、ファンデーション、メイクアップ下地、頬紅、アイシャドウ、マスカラ、アイラ

イナー、口紅等のメイクアップ料、シャンプー、リンス、トリートメント等の毛髪料等が挙げられる。剤型は液状、乳液状、固形状、ペースト状、ゲル状、さらにスプレー状等種々の形態を選択することができる。

- 5 以上のようにして得られる本発明の無臭化変性シリコン化合物は、
変性シリコン中に不純物として含有される二重結合及びアルデヒド縮
合物が略完全に分解されている上、該ケトンやアルデヒドは除去される
ので、水系に配合しても最早経時によって着臭することがない。従って
、従来使用することのできなかった化粧品用途にも使用することができ
る。

10

実施例

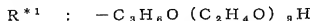
- 以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによっ
て限定されるものではない。なお、下記一般式において $\text{Me}_3\text{SiO}_1/\text{Me}_2\text{SiO}_2$ 基をM、 Me_2SiO 基をDと表記し、MおよびD中のメチル基をいず
15 れかの置換基によって変性した単位を M^R および D^R と表記する。また収
率の「%」は「重量%」を表す。

実施例1：ポリエーテル変性ポリシロキサン1

- ガラス製反応容器に、水素ガス発生量が14.0ml/gであって、
重量平均分子量が5000のメチルヒドロジェンポリシロキサン化合
20 物1450g、ポリオキシエチレン(9)アリルエーテル475g及び
イソプロピルアルコール500gを仕込み、3%-塩化白金酸/イソプロ
ピルアルコール溶液0.2gを加えて80℃で5時間付加反応を行っ
た。反応液をオートクレーブに移した後、ラネーニッケル50gを添加
して水素を導入して100℃で3時間水素添加反応を行った。反応中、
25 水素圧を1MPaに保持した。

触媒を濾過し、0.005N/HCl水溶液を250g添加して60

℃にて3時間加水分解を行ったのち、5%一重曹水2.5gを添加して中和を行った。反応液にビタミンE0.39gを添加して減圧留去（ $\sim 110^{\circ}\text{C}/400\text{Pa}$ ）し、次いで濾過することによって、一般式 $\text{M}_2\text{D}_{60}\text{D}^{\text{R}^{*1}}_3$ で示される、 25°C における粘度が $880\text{mm}^2/\text{s}$ であり、
 5、比重が1.009のポリシロキサンオイル1960gを得た。収率は80%であった。



比較例 1.

実施例1で行った水素添加反応及びそれに続く加水分解を行うことなく、実施例1で行った付加反応後の反応液にビタミンE0.39gを添加し、 $110^{\circ}\text{C}/400\text{Pa}$ の条件で減圧ストリップし、濾過したサンプルを比較サンプル1とした。

比較例 2.

実施例1で行った加水分解を行うことなく、水素添加反応後の反応液にビタミンE0.39gを添加して $110^{\circ}\text{C}/400\text{Pa}$ の条件で減圧ストリップし、濾過したサンプルを比較サンプル2として使用した。

比較例 3.

実施例1で行った加水分解を行うことなく、付加反応後の反応溶液に0.01N/HCl水溶液を250g添加して 70°C にて3時間加水分解を行ったのち、5%一重曹水5.0gを添加して中和を行った。その後、反応液にビタミンE0.39gを添加して $110^{\circ}\text{C}/400\text{Pa}$ の条件で減圧ストリップし、濾過したサンプルを比較サンプル3として使用した。

上記実施例1で得られたポリシロキサンオイル及び比較例1～3で得られた比較サンプル1～3について下記の測定を行った。

不飽和度（ meq/g ）：重アセトン溶剤として使用し、 $^1\text{H-NM}$

Rによって不飽和2重結合水素の¹Hシグナルから計算した。アリル基は5.1 ppm～5.3 ppmのd, d (2H)、プロペニル基は6.1 ppm～6.3 ppmのd (1H)を計算に使用した。

臭気：サンプル10gと精製水10gを混合し、60℃で24時間放置した後に検査した。

HPLC： サンプル1gを試薬特級エタノール10mlに溶解して試験液とし、2, 4-DNPH 50mgに特級エタノール90mlを加えて溶解した。次いで塩酸2mlを加え、精製水を加えて50mlとして反応液とした[このとき反応溶液の塩酸濃度は1.44% (0.47規定)となる]。試験溶液1.0mlに反応液1.0mlを加え[このとき反応溶液の塩酸濃度は0.72% (0.23規定)となる]、50℃で30分間加温した後、CH₃CN/H₂O (50/50)を溶離液とし、365nmの紫外線を用いてHPLC分析を行った。

結果は下表に示したとおりである。但し、NDは、0.001 meq / g 以下であることを示す。

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
不飽和度 meq/g	ND	0.15	ND	0.001
臭気	なし	アルデヒド 刺激臭	アルデヒド 刺激臭	酸臭
プロピオンアルデヒド ppm	1以下	400	80	1以下
総アルデヒド量 ppm	1以下	440	120	130

比較例1は、付加反応後軽質分の除去を行ったサンプルであり、不飽和度及びアルデヒド量も高く、臭気が強いの。

一方、水素添加反応を行った比較例2では比較例1と比較して、不飽和度は全く検知できない程度に減少しているが、プロピオンアルデヒド

の発生量は80 ppmと高い。従って不飽和二重結合由来のプロピオンアルデヒドではない。

比較例3では、実施例1と比較して高濃度の塩酸水を使用して不飽和度を0.002 meq/g以下とした。水素添加処理をおこなった比較
5 例2に比べてプロピオンアルデヒドの発生量が低下しているが、塩酸水による加熱処理により酸化が進行し、酸臭が発生した。特許第2137062号では、不飽和度を0.002 meq/g以下とすることが工程管理上の重要因子であるが、上表のように、単に不飽和度を低下させただけでは総アルデヒド量を低下させる効果がない。

10 またHPLC測定時のサンプル処理方法は、一戸ら（前記特許）の測定条件（ 10^{-4} 規定酸性溶液）と比較して高濃度の塩酸を含む条件であるが、これによってプロピオンアルデヒドは十分に低下させることが達成できているものの、他のアルデヒド及びケトン類が発生している。

以上の結果は、水素添加処理あるいは酸処理のいずれかだけでは、反
15 応系内のアルデヒドおよびアルデヒド縮合物の除去が困難であり、ことに両方行うことによって無臭化が達成できることを示している。

なお、比較例2のサンプルについて、重アセトンを使用して $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ を測定したところ、104 ppmにアセタールと判断される ^{13}C シグナルが観測された。このシグナルは実施例1では観測されなかった。

20 実施例2：ポリエーテル変性ポリシロキサン2

ガラス製反応容器に、水素ガス発生量が93.0 ml/gであって、重量平均分子量が1200のメチルヒドロロジエンポリシロキサン化合物600 g、ポリオキシエチレン（12）アリルメチルエーテル1500 g及びエチルアルコール500 gを仕込み、3%塩化白金酸/イソ
25 プロピルアルコール溶液0.2 gを加えて80℃にて5時間付加反応を行った。

0.005N/HCl水溶液を250g添加し、60℃にて3時間加水分解を行ったのち、5%一重曹水2.5gを添加して中和を行った。

反応液をオートクレーブに移した後ラネーニッケルを50g添加し、水素を導入して100℃で3時間水素添加反応を行った。反応中、水素
 5 圧を1MPaに保持した。触媒を濾過した後、反応液にビタミンE0.42gを添加して減圧留去（～110℃/400Pa）することによって、一般式 $M_2D_{10}D^{R*2}_6$ で示される、25℃における粘度が130mm²/sであり比重が1.062のポリシロキサンオイル1660gを得た。収率は79%であった。

10 $R^{*2} : -C_9H_9O(C_2H_4O)_{12}Me$

実施例3：ポリエーテル変性ポリシロキサン3

ガラス製反応容器に、水素ガス発生量が160ml/gであって、重量平均分子量が1800のメチルヒドロジェンポリシロキサン化合物180g、ポリオキシエチレン（9）ア릴エーテル227g及びイソ
 15 プロピルアルコール500gを仕込み、3%一塩化白金酸/イソプロピルアルコール溶液0.2gを加えて80℃にて5時間付加反応を行った。
 。

さらにポリオキシプロピレン（3）ア릴オレイルエーテル〔日本乳
 20 化剤（株）製RG-1252〕390gを添加し、3時間加熱還流することによって反応を完結させた。

5%水酸化ナトリウム水溶液10gを添加して、未反応のSi-H基を加水分解し、次いで濃塩酸1.3gを添加して中和した。反応液をオートクレーブに移した後5%Pd/Cを40g添加し、水素を導入して100℃で3時間反応を行った。反応中、水素圧を1MPaに保持し
 25 た。

触媒を濾過した後0.005N/HCl水溶液を70g添加し、60

℃にて3時間加水分解を行ったのち、5%一重曹水0.7gを添加して中和を行った。反応液にビタミンE0.16gを添加して減圧留去(～110℃/400Pa)することによって、一般式 $M_2D_{12}D^{R*1}_5D^{R*3}_8$ で示される、25℃における粘度が390mm²/sであり、比重が0.976であるポリシロキサンオイル680gを得た。収率は85%であった。



実施例4：ポリエーテル変性ポリシロキサン4

ガラス製反応容器に、水素ガス発生量が20.0ml/gであって、重量平均分子量が4600のメチルヒドロジェンポリシロキサン化合物(ただし、全 $Me_2SiO_{1/2}$ 単位中の5%が $CF_3C_2H_4MeSiO$ 単位であるフッ素変性メチルヒドロジェンポリシロキサン)460g、ポリオキシエチレン(9)ア릴エーテル190g及びイソプロピルアルコール500gを仕込み、3%塩化白金酸/イソプロピルアルコール溶液0.2gを加えて80℃で5時間付加反応を行った。反応液をオートクレーブに移した後、5%-Pd/Cを25g添加し、水素を導入して100℃で3時間水素添加反応を行った。反応中、水素圧を1MPaに保持した。

触媒を濾過した後0.005N/HCl水溶液を70g添加し、60℃で3時間加水分解を行ったのち、5%一重曹水0.16gを添加して中和を行った。反応液にビタミンE0.13gを添加して減圧留去(～110℃/400Pa)し、濾過することによって、一般式 $M_2D_{50}D^{2H4CF_3}_3D^{R*1}_4$ で示される、25℃における粘度が860mm²/sであり、比重が1.040のポリシロキサンオイル540gを得た。収率は83%であった。

実施例5：グリセリン変性ポリシロキサン

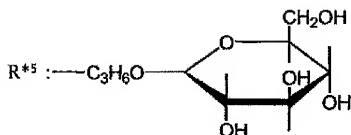
ガラス製反応容器に、水素ガス発生量が130 ml/gであって、重量平均分子量が1200のメチルヒドロジェンポリシロキサン化合物435 g、アリルジグリセリルエーテル580 g及びエチルアルコール500 gを仕込み、3%-塩化白金酸/イソプロピルアルコール溶液0.2 gを加えて80℃で5時間付加反応を行った。反応液をオートクレーブに移し、ラネーニッケル30 gを添加して水素を導入し、100℃で3時間水素添加反応を行った。反応中、水素圧を1 MPaに保持した。触媒を濾過した後0.005 N/HCl水溶液75 gを添加し、60℃で3時間加熱して反応溶液の酸処理を行った。5%-重曹水0.8 gを添加して中和を行った。減圧留去(〜110℃/400 Pa)することによって、一般式 $M_2D_{11}D^{R*4}_7$ で示される、25℃における粘度が86 Pa・sであり、比重が1.119のポリシロキサン792 gを得た。収率は78%であった。

$R^{*4}: -C_3H_8OCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$

15 実施例6：糖変性ポリシロキサン

ガラス製反応容器に、水素ガス発生量が280 ml/gであって、重量平均分子量が650のメチルヒドロジェンポリシロキサン化合物50 g、アリルグルコシド300 g及びエチルアルコール400 gを仕込み、3%-塩化白金酸/イソプロピルアルコール溶液0.2 gを加えて80℃で5時間付加反応を行った。反応液をオートクレーブに移した後、ラネーニッケルを25 g添加して水素を導入し、100℃で3時間水素添加反応を行った。反応中、水素圧を1 MPaに保持した。触媒を濾過した後0.005 N/HCl水溶液を60 g添加し、60℃で3時間加水分解を行ったのち、5%-重曹水0.6 gを添加して中和を行った。減圧留去(〜110℃/400 Pa)することによって、一般式 $M_2D^{R*5}_8$ で示される、吸湿性のある無色粉末状のポリシロキサン298 g

を得た。収率は 85% であった。



下記に、実施例 2～6 で得られたポリシロキサン₅の分析結果を示した。
いずれもプロピオンアルデヒド量が 10 ppm 以下と著しく低下して
いることがわかる。但し、NDは、0.001 meq/g 以下である。

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
不飽和度 meq/g	ND	ND	ND	ND	ND
臭気	なし	なし	なし	なし	なし
プロピオンアルデヒド ppm	1以下	5	3	9	5
総アルデヒド量 ppm	35	9	6	15	12

実施例 7 : 口紅

下記成分から成る口紅を調製した。

(成分)	(%)
10 1. パルミチン酸/エチルヘキサン酸デキストリン	9.0
2. トリイソオクタン酸グリセル	22.0
3. ベントナイト	0.7
4. 実施例 6 製造の変性シリコーン	1.5
5. 実施例 1 製造の変性シリコーン	0.5
15 6. デカメチルシクロペンタシロキサン	40.0
7. 1, 3-ブチレングリコール	5.0

8. 精製水 19.8

9. 着色顔料 1.5

(製造方法)

A: 成分1、成分2の一部、成分3～6を混合し、溶解する。

5 B: 成分2の残部に、成分9を混合しローラーにて分散する。

C: B)をA)に加え均一に混合する。

D: 成分7, 8を混合し加温する。

E: D)をC)に加え乳化する。

10 以上のようにして得られた口紅は、化粧持続性に優れたW/O型のクリーム状口紅であり、のび広がり軽くてべたつきや油っぽさがないことがわかった。

実施例8: アイライナー

下記成分から成るアイライナーを調製した。

(成分)		(%)
15	1. オクタメチルシクロテトラシロキサン	残量
	2. 実施例1製造の変性シリコーン	3.0
	3. シリコーン樹脂	15.0
	4. ジオクタデシルジメチルアンモニウム塩変性モンモリロナイト	3.0
20	5. シリコーン処理黒酸化鉄	10.0
	6. 1, 3-ブチレングリコール	5.0
	7. 防腐剤	適量
	8. 香料	適量
	9. 精製水	10
25	シリコーン樹脂: $[Me_3SiO_{1/2}] / [SiO_2]$ 比が0.8のシリコーン網状化合物の50%—D5溶液	

シリコーン処理黒酸化鉄；黒酸化鉄に対し、2%のメチルヒドロジェンポリシロキサン添加後、加熱処理したもの

(製造方法)

A：成分1～4を混合し、成分5を加えて均一に混合分散する。

5 B：成分6～8及び10を混合する。

C：BをAに徐添して乳化した後、成分9を加えてアイライナーを得た。

以上のようにして得られたアイライナーは、のびが軽くて描きやすく、清涼感があってさっぱりとしてべたつきがない使用感で、温度や経時
10 による変化もなく、使用性も安定性も非常に優れており、耐水性、耐汗性は共に優れ、化粧持ちも非常によいことがわかった。

実施例9：アイシャドウ

下記成分から成るアイシャドウを調製した。

(成分)	(%)
15 1. デカメチルシクロペンタシロキサン	15.0
2. ジメチルポリシロキサン (6cs)	10.0
3. 実施例1製造の変性シリコーン	2.0
4. PEG (10) ラウリルエーテル	0.5
5. シリコーン処理酸化クロム (注1)	6.2
20 6. シリコーン処理群青 (注1)	4.0
7. シリコーン処理チタン被覆マイカ (注1)	6.0
8. 塩化ナトリウム	2.0
9. プロピレングリコール	8.0
10. 防腐剤	適量
25 11. 香料	適量
12. 精製水	残量

(注1) シリコーン処理；粉体に対して3%のメチルヒドロジェンポリシロキサン添加後、加熱処理したもの

(製造方法)

A：成分1～4を混合し、成分5～7を添加して均一に分散する。

5 B：成分8～10及び12を均一溶解する。

C：攪拌下、AにBを徐添して乳化し、成分11を添加してアイシャドウを得た。

以上のようにして得られたアイシャドウは、のび広がりが高く、油っぽさや粉っぽさがなく、みずみずしく、さっぱりとした使用感を与える

10 と共に、耐水性や撥水性、耐汗性が良好で持ちも良く、化粧崩れしにくく、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

実施例10：サンタン乳液

下記成分から成るサンタン乳液を調製した。

	(成分)	(%)
15	1. 乳化剤組成物 (注1)	6.0
	2. ジメチルポリシロキサン (20 c s)	49.0
	3. 1, 3-ブチレングリコール	5.0
	4. デヒドロ酢酸ナトリウム	適量
	5. 酸化防止剤	適量
20	6. 防腐剤	適量
	7. 香料	適量
	8. 精製水	残量

(注1) 乳化剤組成物

- | | | |
|----|---------------------------------|---------|
| | a. 実施例1製造の変性シリコーン | 10.0重量部 |
| 25 | b. ジオクタデシルジメチルアンモニウム塩変性モンモリロナイト | 10.0重量部 |

c. エタノール

40.0重量部

(製造方法)

A: 成分 a を c に溶解し、成分 b を添加する。

B: A をディスパーにて 1 時間攪拌した後、エバポレーターでエタノールを除去する。

C: B を 50℃ で一昼夜乾燥し、成分 1 の乳化剤組成物を得る。

D: C で得られた成分 1 及び 2 を混合する。

E: 成分 3 ~ 6 及び 8 を均一に混合する。

F: 攪拌下、D に E を徐添して乳化し、成分 7 を添加しサンタン乳液を得た。

以上のようにして得られたサンタン乳液は、キメが細かく、のび広がりが軽くてべたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、耐水性や化粧持ちも良く、また、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

15 実施例 11: サンカットクリーム

下記成分から成るサンカットクリームを調製した。

(成分)	(%)
1. デカメチルシクロペンタシロキサン	17.5
2. KP545 (注1)	12.0
3. トリイソオクタン酸グリセリル	5.0
4. パラメトキシケイ皮酸オクチル	6.0
5. KSG21 (注2)	5.0
6. 実施例 1 製造の変性シリコーン	1.0
7. 親油化処理酸化亜鉛	20.0
8. 塩化ナトリウム	0.5
9. 1, 3-ブチレングリコール	2.0

- | | | |
|-----|-----|----|
| 10. | 防腐剤 | 適量 |
| 11. | 香料 | 適量 |
| 12. | 精製水 | 残量 |

(注1) KP545 ; アクリルシリコーン (信越化学工業 (株) 製)

- 5 (注2) KSG21 ; シリコーンゲル (信越化学工業 (株) 製)

(製造方法)

A : 成分1の一部に成分2を加えて均一にし、成分7を添加してビーズミルにて分散する。

B : 成分1の残部と及び3~6を混合し、均一に混合する。

- 10 C : 成分8~10及び12を混合、溶解する。

D : BにCを加えて乳化し、A及び成分11を加添加してサンカットクリームを得た。

以上のようにして得られたサンカットクリームは、べたつきがなく、のび広がりも軽く、しかも、密着感に優れ、おさまりも良く、つやのある仕上がりで化粧持ちも非常に優れており、温度や経時的にも非常に安定であることがわかった。

- 15

実施例12 : ファンデーション

下記成分から成るファンデーションを調製した。

- | | (成分) | (%) |
|----|------------------------------------|------|
| 20 | 1. デカメチルシクロペンタシロキサン | 45.0 |
| | 2. ジメチルポリシロキサン (6cs) | 5.0 |
| | 3. 実施例1製造の変性シリコーン | 1.5 |
| | 4. 実施例3製造の変性シリコーン | 0.5 |
| | 5. オクタデシルジメチルベンジルアンモニウム塩変性モンモリロナイト | 4.0 |
| 25 | 6. 疎水化処理酸化チタン*1 | 10.0 |

	7. 疎水化処理タルク＊1	6. 0
	8. 疎水化処理マイカ＊1	6. 0
	9. 疎水化処理ベンガラ＊1	1. 6
	10. 疎水化処理黄酸化鉄＊1	0. 7
5	11. 疎水化処理黒酸化鉄＊1	0. 2
	12. ジプロピレングリコール	5. 0
	13. パラオキシ安息香酸メチルエステル	0. 3
	14. 2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール	0. 2
	15. 塩酸	0. 1
10	16. 香料	適量
	17. 水	残量

＊1：疎水化処理；粉体に対して2％のメチルヒドロジェンポリシロキサン添加後、加熱処理したもの

（製造方法）

- 15 A：成分1～5を加熱混合し、成分6～11を添加して均一にする。
 B：成分12～15及び17を加熱溶解する。（水系のpHは9. 0）
 C：攪拌下、AにBを徐添して乳化し、冷却して成分16を添加しファンデーションを得た。

- 20 以上のようにして得られたファンデーションは、キメが細かく、のび
 広がり軽く、べたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、化粧持ちも良く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

実施例13：液状ファンデーション

下記成分から成る液状ファンデーションを調製した。

25	（成分）	（％）
	1. デカメチルシクロペンタシロキサン	16. 0

- | | | |
|----|---|-------|
| | 2. ジメチルポリシロキサン (6 c s) | 8. 0 |
| | 3. パラメトキシ桂皮酸オクチル | 3. 0 |
| | 4. 12-ヒドロキシステアリン酸 | 1. 0 |
| | 5. フッ素変性シリコーン (注1) | 15. 0 |
| 5 | 6. 実施例4製造の変性シリコーン | 5. 0 |
| | 7. 球状シリコーン樹脂粉体 (注2) | 3. 0 |
| | 8. フッ素化合物処理微粒子酸化チタン (注3) | 8. 0 |
| | 9. フッ素化合物処理雲母チタン (注3) | 1. 0 |
| | 10. フッ素化合物処理酸化チタン (注3) | 5. 0 |
| 10 | 11. フッ素化合物処理ベンガラ (注3) | 0. 9 |
| | 12. フッ素化合物処理黄酸化鉄 (注3) | 2. 0 |
| | 13. フッ素化合物処理黒酸化鉄 (注3) | 1. 0 |
| | 14. エタノール | 15. 0 |
| | 15. グリセリン | 3. 0 |
| 15 | 16. 硫酸マグネシウム | 1. 0 |
| | 17. 防腐剤 | 適量 |
| | 18. 香料 | 適量 |
| | 19. 精製水 | 残量 |
| | (注1) フッ素変性シリコーン; FL-100 (信越化学工業(株)製) | |
| 20 | (注2) 球状シリコーン樹脂粉体; KMP590 (信越化学工業(株)製) | |
| | (注3) フッ素化合物処理; パーフルオロアルキルエチルリン酸ジエタノールアミン塩にて5%被覆したもの | |
| | (製造方法) | |
| | A: 成分7~13を均一に混合する。 | |
| 25 | B: 成分1~6を70℃に加熱混合し、Aを加えて均一分散混合する。 | |

C：成分 1 4～1 7 及び 1 9 を 4 0℃に加温、B に徐添して乳化し、冷却して成分 1 8 を加え、液状ファンデーションを得た。

- 5 以上のようにして得られた液状ファンデーションは、べたつきがなく、のび広がりも軽く、しかも、さっぱりとした高い清涼感を有し、温度や経時的に変化がなく、安定性の非常に優れたものであることがわかった。

実施例 1 4：油性ファンデーション

下記成分から成る油性ファンデーションを調製した。

	(成分)	(%)
10	1. 澱粉脂肪酸エステル	6. 0
	2. セレシン	7. 0
	3. ポリブテン	4. 0
	4. 流動パラフィン	3 4. 0
	5. 実施例 5 製造の変性シリコーン	6. 0
15	6. 疎水化処理酸化チタン	3 3. 0
	7. 疎水化処理雲母チタン	3. 0
	8. 顔料	7. 0
	9. 香料	適量

疎水化処理；粉体に対して 2 % のメチルヒドロジェンポリシロキサン

- 20 添加後、加熱処理したもの

(製造方法)

A：成分 1～5 を加熱混合し、成分 6～8 を添加して均一にする。

B：A を加熱溶解し、成分 9 を加えて金皿に充填して冷却して、油性ファンデーションを得た。

- 25 以上のようにして得られた油性ファンデーションは、キメが細かく、のび広がりも軽くてべたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみ

ずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、化粧持ちも良く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

実施例 15：ヘアクリーム

下記成分から成るヘアクリームを調製した。

5	(成分)	(%)
	1. デカメチルシクロペンタシロキサン	10.0
	2. メチルフェニルポリシロキサン	5.0
	3. スクワラン	4.0
	4. シリコーン樹脂	1.0
10	5. ジオレイン酸グリセリル	2.0
	6. 実施例 1 製造の変性シリコーン	4.0
	7. ソルビトール硫酸ナトリウム	2.0
	8. コンドロイチン硫酸ナトリウム	1.0
	9. ヒアルロン酸ナトリウム	0.5
15	10. プロピレングリコール	3.0
	11. 防腐剤	1.5
	12. ビタミンEアセテート	0.1
	13. 酸化防止剤	適量
	14. 香料	適量
20	15. 精製水	残量

(製造方法)

シリコーン樹脂： $[\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}] / [\text{SiO}_2]$ 比が 0.8 のシリコーン網状化合物の 50%—D5 溶液

A：成分 1～6 及び 11～12 を加熱混合する。

25 B：成分 7～10 及び 15 を加熱溶解する。

C：攪拌下、A に B を徐添して乳化し、冷却して成分 14 を添加し、へ

アクリームを得た。

以上のようにして得られたヘアクリームは、のび広がり軽くてべたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、耐水性、撥水性、耐汗性があり持ちも良く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

実施例 16：保湿クリーム

下記成分から成る保湿クリームを調製した。

(成分)	(%)
1. デカメチルシクロペンタシロキサン	10.0
10 2. メチルフェニルポリシロキサン	3.0
3. 流動パラフィン	5.0
4. テトラ 2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール	3.0
5. 2-エチルヘキサン酸セチル	5.0
6. 実施例 1 製造の変性シリコーン	1.0
15 7. オルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体 (注 1)	2.5
8. 疎水化シリカ (注 2)	2.0
9. ステアリン酸亜鉛	2.0
10 10. ビタミン E アセテート	3.0
11. ポリエチレングリコール 400	1.0
20 12. 乳酸ナトリウム	1.0
13. 1, 3-ブチレングリコール	5.0
14. 防腐剤	適量
15. 香料	適量
16. 精製水	残量
25 (注 1) オルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体; KMP 594 (信越化学工業 (株) 製)	

(注2) 疎水化シリカ；アエロジルR972（日本アエロジル社製）

（製造方法）

A：成分1～6及び9～10を均一に混合し、成分7～8を加えて均一に分散する。

5 B：成分11～14及び16を加えて溶解する。

C：BをAに徐添して乳化した後冷却し、成分15を加えて保湿クリームを得た。

以上のようにして得られた保湿クリームは、のび広がりも軽く、みずみずしくさっぱりとしてべたつきがなく、温度や経時による変化もない

10、使用性も安定性にも非常に優れていることがわかった。

実施例17：ハンドクリーム

下記成分から成るハンドクリームを調製した。

(成分)	(%)
1. デカメチルシクロペンタシロキサン	30.0
15 2. 流動パラフィン	10.0
3. アミノ変性シリコーンガム（注1）	15.0
4. 実施例1製造の変性シリコーン	4.0
5. ジステアarylジメチルアンモニウムクロライド	0.8
6. ビタミンEアセテート	0.1
20 7. ポリエチレングリコール4000	1.0
8. グリセリン	10.0
9. ケイ酸アルミニウムマグネシウム	1.2
10. 防腐剤	適量
11. 香料	適量
25 12. 精製水	残量

（注1）アミン当量70000g/mol

(製造方法)

A：成分 1、3 を加熱混合溶解し、成分 2、4～6、10 を加熱添加する。

B：成分 7～9 及び 12 を加熱混合する。

- 5 C：B を A に徐添し、乳化した後、冷却し、成分 11 を加えてハンドクリームを得た。

以上のようにして得られたハンドクリームは、べたつきがなく、のび広がりも軽く、しかも、さっぱりとした使用感を有し、水仕事から効果的に皮膚を保護し、温度安定性の非常に優れたものであることがわかつ

10 た。

実施例 18：O/Wハンドクリーム

下記成分から成る O/Wハンドクリームを調製した。

(成分)	(%)
1. KP 5 4 5 (注 1)	10.0
15 2. KP 5 6 1 (注 2)	8.0
3. セタノール	1.0
4. トリイソステアリン酸グリセル	5.0
5. ステアリン酸	3.0
6. モノステアリン酸グリセル	1.5
20 7. 実施例 1 製造の変性シリコーン	0.7
8. セスキオレイン酸ソルビタン	0.5
9. モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン	1.0
10. 水酸化ナトリウム (1%水溶液)	10.0
11. 1, 3-ブチレングリコール	5.0
25 12. 防腐剤	適量
13. 香料	適量

14. 精製水

残量

(注1) KP 545; アクリルシリコーン (信越化学工業 (株) 製)

(注2) KP 561; ステアaryl変性アクリルシリコーン (信越化学工業 (株) 製)

5 (製造方法)

A: 成分1~9を混合、加熱溶解する。

B: 成分10~12及び14を混合、加熱する。

C: AにBを加えて乳化し、冷却して成分13を添加し、O/Wハンドクリームを得た。

- 10 以上のようにして得られたハンドクリームは、べたつきがなく、のび広がりも軽く、しかも、密着感に優れ、おさまりも良く、つやのある仕上がりで化粧持ちも非常に優れており、温度や経時的にも非常に安定であることがわかった。

実施例19: 乳液

- 15 下記成分から成る乳液を調製した。

(成分)	(%)
1. デカメチルシクロペンタシロキサン	15.0
2. メチルフェニルポリシロキサン	5.0
3. スクワレン	5.0
20 4. テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール	5.0
5. 実施例1製造の変性シリコーン	3.0
6. オルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体 (注1)	2.0
7. 疎水化シリカ (注2)	0.5
8. アスコルビン酸リン酸マグネシウム	1.0
25 9. 塩化ナトリウム	1.0
10. ポリエチレングリコール11000	1.0

- | | | |
|-----|------------|-----|
| 11. | プロピレングリコール | 8.0 |
| 12. | 防腐剤 | 適量 |
| 13. | 香料 | 適量 |
| 14. | 精製水 | 残量 |
- 5 (注1) オルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体; KMP 594
(信越化学工業(株)製)
- (注2) 疎水化シリカ; アエロジル R 972 (日本アエロジル社製)
(製造方法)
- A: 成分1~5を均一に混合し、成分6~7を加えて均一に分散する。
- 10 B: 成分14に成分8~10を加えて溶解し、更に成分11、12を均一にした後添加する。
- C: BをAに徐添して乳化した後冷却し、成分13を加えて乳液を得た。
- 。以上のようにして得られた乳液は、のび広がりも軽く、さらっとして
- 15 べたつきがなく、温度や経時による変化もない、使用性も安定性にも非常に優れていることがわかった。

実施例20: 美容液

下記成分から成る美容液を調製した。

(成分)	(%)
20 1. デカメチルシクロペンタシロキサン	12.0
2. トリイソオクタン酸グリセリル	10.0
3. 実施例3製造の変性シリコーン	2.0
4. 実施例1製造の変性シリコーン	0.2
5. グリセリン	10.0
25 6. アスコルビン酸リン酸マグネシウム塩	3.0
7. 塩化ナトリウム	2.0

8. 防腐剤

適量

9. 香料

適量

(製造方法)

A: 成分 1 ~ 4 を加熱混合する。

5 B: 成分 5 ~ 8 及び 10 を加熱し、均一溶解する。

C: 攪拌下、A に B を徐添して乳化し、冷却して成分 9 を添加し、美容液を得た。

以上のようにして得られた美容液は、キメが細かく、のび広がりが高く、べたつきがなく、しっとりとしてみずみずしく、また、温度や経時的に変化がなく非常に安定性にも優れていることがわかった。

実施例 2.1: 発汗抑制剤

下記成分から成る発汗抑制剤を調製した。

(成分)

(%)

- | | | |
|----|------------------------------------|------|
| | 1. オクタメチルシクロペンタシロキサン | 30.0 |
| 15 | 2. 実施例 1 製造の変性シリコーン | 1.0 |
| | 3. モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン (20E. O.) | 0.5 |
| | 4. ルミニウムジルコニウム四塩化水和物のグリシン塩 | 20.0 |
| | 5. 精製水 | 残量 |

20 (製造方法)

A: 成分 1 ~ 2 を混合する。

B: 成分 4 を 5 に溶解し、成分 3 を加える。

C: 攪拌下、A に B を徐添して乳化し、発汗抑制剤を得た。

以上のようにして得られた発汗抑制剤は、のび広がりが高くべたつきや油っぽさがなく、しかもあまり白くならず、さっぱりとした使用感を与えると共に、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていること

がわかった。

実施例 2 2 : クレンジングクリーム

下記成分から成るクレンジングクリームを調製した。

(成分)	(%)
5 1. ジメチルポリシロキサン (6 c s)	5. 0
2. メチルフェニルポリシロキサン	5. 0
3. 流動パラフィン	8. 0
4. ホホバ油	2. 0
5. 実施例 1 製造の変性シリコーン	2. 5
10 6. 実施例 3 製造の変性シリコーン	0. 5
7. デキストリン脂肪酸エステル	0. 8
8. モノステアリン酸アルミニウム塩	0. 2
9. 塩化アルミニウム	1. 0
10 10. グリセリン	10. 0
15 11. 防腐剤	適量
12. 香料	適量
13. 精製水	残量

(製造方法)

A : 成分 1 ~ 8 を加熱混合する。

20 B : 成分 9 ~ 11 及び 13 を加熱溶解する。

C : 攪拌下、A に B を徐添して乳化し、冷却して成分 12 を添加しクレンジングクリームを得た。

以上のようにして得られたクレンジングクリームは、キメが細かく、のび広がり、が軽くてべたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、クレンジング効果も高く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

25 ずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、クレンジング効果も高く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

実施例 23 : トリートメントゲル

下記成分から成るトリートメントゲルを調製した。

(成分)	(%)
1. エタノール	20.0
5 2. 実施例 2 製造の変性シリコーン	0.5
3. トリイソオクタン酸グリセリル	2.0
4. KSP-100	8.0
5. カルボキシビニルパウダー (1%水溶液)	20.0
6. トリエタノールアミン	0.2
10 7. 精製水	49.3

(製造方法)

A : 成分 1 ~ 4 を混合分散する。

B : 成分 5 ~ 7 を混合し、均一にする。

C : A を B に徐添し、均一に混合した。

- 15 以上のようにして得られたトリートメントゲルは、のび広がり軽く、べたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、皮膚になじみやすく、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

実施例 24 : 洗い流しタイプパック化粧品

- 20 下記成分から成る洗い流しタイプパック化粧料を調製した。

(成分)	(%)
1. ジメチルポリシロキサン (6 c s)	3.0
2. 実施例 1 製造の変性シリコーン	2.0
3. カオリン	30.0
25 4. カルボキシビニルポリマー	0.4
5. 1, 3 -ブチレングリコール	10.0

6. グリセリン	20.0
7. 防腐剤	適量
8. 香料	適量
9. 精製水	残量

5 (製造方法)

A: 成分 1 ~ 2 及び 8 を混合する。

B: 成分 4 ~ 7 及び 9 を均一混合した後、成分 3 を混合攪拌する。

C: B に A を添加し乳化させ、ペースト状の洗い流しタイプのバック化粧料を得た。

- 10 以上のようにして得られた洗い流しタイプのバック化粧料は、塗布中はのび広がりが高く、洗浄効果に優れ、洗い流した後は、しっとりとしてべたつきのなく肌がつるつるした感触で、非常に優れている使用感を持ち、また、安定性にも優れていることがわかった。

実施例 25: ふきとり型クレンジング

- 15 下記成分から成るふきとり型クレンジングを調製した。

(成分)	(%)
1. スクワラン	10.0
2. 流動パラフィン	28.0
3. 低密度ポリエチレン	2.0
20 4. 実施例 1 製造の変性シリコーン	2.0
5. プロピレングリコール	5.0
6. 酸化防止剤	適量
7. 防腐剤	適量
8. 香料	適量
25 9. 精製水	残量

(製造方法)

A：成分 1～4 及び 6～8 を加熱混合する。

B：成分 5 及び 9 を加熱混合した後、攪拌しながら Aに加えて乳化し、ふきとり型クレンジングを得た。

- 5 以上のようにして得られたふきとり型クレンジングは、塗布中にはべたつきがなく、のび広がりも軽く、しかも、しっとりとしており、拭き取った後は、しっとりとしてべたつきもなく非常に優れており、また、温度や経時的に変化がなく、安定性にも優れていることがわかった。

実施例 26：脱臭剤

下記成分から成る脱臭剤を調製した。

10	(成分)	(%)
	1. デカメチルシクロペンタシロキサン	12.0
	2. ジメチルポリシロキサン (6 c s)	4.0
	3. 実施例 1 製造の変性シリコーン	1.0
	4. プロピレングリコール	31.0
15	5. トリクロサン	0.1
	6. グリセリン	15.0
	7. 防腐剤	適量
	8. 香料	適量
	9. 精製水	残量

20 (製造方法)

A：成分 1～3 を混合する。

B：成分 5 を 4 に溶解し、成分 6～9 を混合する。

C：Aを激しく攪拌しながら Bを加えて乳化する。

- 25 D：エアゾール缶に Cを 65部、噴射剤（n-ブタン、イソブタン、プロパン混合物）35部を加え、脱臭剤を得た。

以上のようにして得られた脱臭剤は、高濃度に使用してもたれること

なく、べたつきもなく、さらっとしていて効果の持続する非常に優れた使用性を有していることがわかった。

実施例 27：メイクアップリムーバー

下記成分から成るメイクアップリムーバーを調製した。

5	(成分)	(%)
	1. 実施例 1 製造の変性シリコーン	20.0
	2. ポリオキシエチレン (20) モノステアリン酸ソルビタン	10.0
	3. ソルビトール	10.0
10	4. カラギーナン	0.5
	5. 防腐剤	適量
	6. 香料	適量
	7. 精製水	残量

(製造方法)

15 A：成分 1～5 及び 7 を加えて均一に溶解する。

B：A に成分 6 を加えてメイクアップリムーバーを得た。

以上のようにして得られたメイクアップリムーバーを用いて持ちのよいファンデーションを除去したところ、ファンデーション及び皮脂汚れとのなじみも良く、汚れ落ちも非常に良好で、使用時の伸びも軽く、使用後のべたつきもなく後肌もさっぱりしていて、使用性も使用感も非常に優れたメイクアップリムーバーであった。また、温度や経時的に変化がなく、安定性にも優れていることがわかった。

産業上の利用可能性

25 以上のように、本発明の無臭化変性シリコーン化合物は経時によっても臭気を発生することがないので、特に化粧料に使用するのに適してい

る。また、本発明の化粧料は経時によって臭気を発生することがないので安心して使用することが出来る上、長持ちするので経済的でもある。

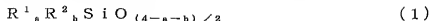
更に、本発明の親水性基からなる枝ポリマーを有するオルガノポリシロキサンの精製方法は、特に高度の技術や装置を必要としないので、産業

5 上極めて有意義である。

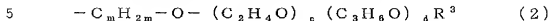
請 求 の 範 囲

1. オルガノハイドロジェンポリシロキサンと、アルケニル化ポリオキシアルキレン化合物、アルケニル化グリセリン化合物及びアルケニル化
- 5 糖の中から選択された少なくとも1種の化合物とを、白金触媒又はロジウム触媒の存在下に付加反応させることにより合成される、親水性基からなる枝ポリマーを有する変性シリコーン化合物において、前記付加反応後の反応溶液に水素添加反応を施して残存する不飽和結合をアルキル化し、次いで酸物質を含有するpH7以下の水溶液を処理剤として用いて処理することによりシリコーン中に残存するアルデヒド縮合物を分解
- 10 するか、或いは前記付加反応後の反応溶液中のプロペニルエーテル化ポリエーテルを、酸物質を含有するpH7以下の水溶液を処理剤として用いて処理することにより分解せしめた後、生成したアルデヒド及びアルケニル化エーテル化合物を水素添加反応によってアルキル化することにより精製してなる前記変性シリコーン化合物であって、該変性シリコーン化合物全体の不飽和度（meq/g）が0.002以下であると共に、0.23規定の塩酸中、50℃で0.5時間加熱エージングした時のアルデヒドの発生量が変性シリコーン化合物の70ppm以下であることを特徴とする無臭化変性シリコーン化合物。
- 15 2. 前記親水性基からなる枝ポリマーを有する変性シリコーン化合物の精製が、前記付加反応後の反応溶液に水素添加反応を施して残存する不飽和結合をアルキル化し、次いで酸物質を含有するpH7以下の水溶液を処理剤として用いて処理し、シリコーン中に残存するアルデヒド縮合物を分解することを特徴とする精製である、請求項1に記載された無臭
- 20 化変性シリコーン化合物。
3. 前記変性シリコーン化合物が下記一般式（1）で表される、請求項
- 25

1 に記載された無臭化変性シリコン化合物。



但し、式中の R^1 は炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、フッ素置換アルキル基及び下記一般式 (2)



で表される有機基 (式中、 R^3 は炭素数 5 ～ 30 の炭化水素基又は $R^4-(CO)-$ で表される有機基を表し (式中、 R^4 は炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を表す。)、 c 、 d 及び m はそれぞれ $0 \leq c \leq 50$ 、 $0 \leq d \leq 50$ 及び $0 \leq m \leq 15$ 、の整数を表す。) から成る群から選択される同

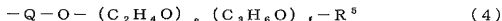
10 種又は異種の有機基を表し、 R^2 は下記一般式 (3)



で表される親水性基 (式中、 Q はエーテル結合及びエステル結合の少なくとも一方を含有してもよい炭素数 3 ～ 20 の二価炭化水素基を表し、 X はポリオキシアルキレン、グリセリン又は糖から成る一価の官能基を表す。) を表し、 a 及び b はそれぞれ $1.0 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.001 \leq b \leq 1.5$ を表す。

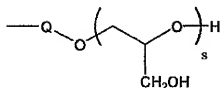
4. 前記変性シリコン化合物を、0.23 規定の塩酸中、50℃で 0.5 時間加熱エージングした時のアルデヒドの発生量が 20 ppm 以下である請求項 1 に記載された無臭化変性シリコン化合物。

20 5. X がポリオキシアルキレンから成る一価の親水性基であり、 R^2 が下記一般式 (4) である、請求項 3 に記載された無臭化変性シリコン化合物。

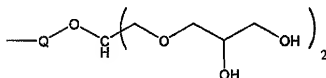
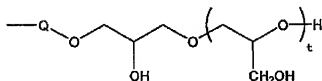


但し、式 (4) 中の Q は式 (3) 中の Q と同じであり、 R^6 は水素原子若しくは炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基、 e は 2 ～ 200 の整数、 f は 0 ～ 200 の整数で、かつ $e + f$ が 3 ～ 200 であり、 $e/f \geq 1$ である。

6. Xがグリセリンから成る一価の親水性基であり、R²が下記の残基の群から選択される基(式中、Qは式(3)中のQと同じであり、式中のs及びtは1~20の整数である)である、請求項3に記載された無臭化変性シリコーン化合物。



5



7. Xが糖残基であり、R²が単糖基又はオリゴ糖基である、請求項3に記載された無臭化変性シリコーン化合物。

- 10 8. オルガノハイドロジェンポリシロキサンと、アルケニル化ポリオキシアルキレン化合物、アルケニル化グリセリン化合物及びアルケニル化糖の中から選択された少なくとも1種の化合物とを、白金触媒又はロジウム触媒の存在下に付加反応させることにより合成される、親水性基からなる枝ポリマーを有する変性シリコーン化合物の精製方法であって、
- 15 該方法が、前記付加反応後の反応溶液に水素添加反応を施して残存する不飽和結合をアルキル化し、次いで酸物質を含有するpH7以下の水溶液を処理剤として用いて処理することによりシリコーン中に残存するア

アルデヒド縮合物を分解するか、或いは前記付加反応後の反応溶液中のプロペニルエーテル化ポリエーテルを、酸物質を含有するpH7以下の水溶液を処理剤として用いて処理することにより分解せしめた後、生成したアルデヒド及びアルケニル化エーテル化合物を水素添加反応によって

5 アルキル化することを特徴とする、親水性基からなる枝ポリマーを有する変性シリコン化合物の精製方法。

9. 請求項1に記載された無臭化変性シリコン化合物を含有してなる化粧料。

10. 酸化防止剤を、前記無臭化変性シリコン化合物に対して10～

10 500ppm含有する、請求項9に記載された化粧料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G77/46, C08G77/34, A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G77/00-62, A61K7/00-50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-302438, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 14 December, 1990 (14.12.90), Claims 1 to 3; Table 1; page 3, lower right column, line 12 to page 4, upper left column, line 11 & US 5118764 A & EP 398684 A2	1-10
A	US, 5225509, A (Th. Goldschmidt AG), 06 July, 1993 (06.07.93), Claims 1 to 6 & EP 513645 A1	1-10
A	JP, 7-330907, A (Nippon Unicolor Co., Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95), Claims 1 to 5; Par. No. [0017] (Family: none)	1-10
A	JP, 9-202829, A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 05 August, 1997 (05.08.97), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0001], [0022] & US 5696192 A & EP 775717 A2	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 April, 2002 (03.04.02)Date of mailing of the international search report
16 April, 2002 (16.04.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00066

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2000-327785, A (Dow Corning Corp.), 28 November, 2000 (28.11.00), Claims 1 to 12; Par. No. [0046] & US 6162888 A & EP 1057847 A1	1-10
A	JP, 9-165318, A (Nippon Unicolor Co., Ltd.), 24 June, 1997 (24.06.97), Claim 1; Par. No. [0067] (Family: none)	1-10
A	JP, 9-165315, A (Nippon Unicolor Co., Ltd.), 24 June, 1997 (24.06.97), Claim 1; Par. No. [0064] (Family: none)	1-10
A	JP, 5-186596, A (Nippon Fine Chemical Co., Ltd.), 27 July, 1993 (27.07.93), Claims 1 to 5; Par. No. [0059] (Family: none)	1-10
A	JP, 63-202629, A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 22 August, 1988 (22.08.88), Claims	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁷	C08G 77/46,	C08G 77/34, A61K 7/00,
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁷	C08G 77/00-62,	A61K 7/00-50,
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2-302438 A (信越化学工業株式会社) 1990.12.14, 請求項1~3, 第1表, 第3頁右下欄第12行~第4頁 左上欄第11行&US 5118764 A&EP 398684 A2	1-10
A	US 5225509 A (Th. Goldschmidt AG) 1993.07.06, claim 1~6&EP 513645 A1	1-10
A	JP 7-330907 A (日本ユニカー株式会社) 1995.12.19, 請求項1~5, 段落[0017] (ファミリーなし)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C権の脱きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に拠る提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
03.04.02		16.04.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JPO) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 孝泰 (印) 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 9-202829 A (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社) 1997.08.05, 請求項1~10, 段落[0001] [0022] & US 5696192 A & EP 775717 A2	1-10
A	J P 2000-327785 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 2000.11.28, 請求項1~12, 段落[0046] & US 6162888 A & EP 1057847 A1	1-10
A	J P 9-165318 A (日本ユニカー株式会社) 1997.06.24, 請求項1, 段落[0067] (ファミリーなし)	1-10
A	J P 9-165315 A (日本ユニカー株式会社) 1997.06.24, 請求項1, 段落[0064] (ファミリーなし)	1-10
A	J P 5-186596 A (日本精化株式会社) 1993.07.27, 請求項1~5, 段落[0059] (ファミリーなし)	1-10
A	J P 63-202629 A (日東電気工業株式会社) 1988.08.22, 特許請求の範囲	1-10